

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-286075
(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.CI. C08L 23/10
C08L 23/10
B29C 47/14
C08J 5/18
C08L 53/00
// B29L 7:00

(21)Application number : 06-081968 (71)Applicant : MITSUI
PETROCHEM
IND LTD
(22)Date of filing : 20.04.1994 (72)Inventor : HASHIMOTO
MIKIO
YAMAGUCHI
MASATOSHI
MORIYA
SATORU
MATSUMOTO
TETSUHIRO
KIOKA
MAMORU

(54) PROPYLENE POLYMER COMPOSITION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a propylene polymer compsn. capable of forming a molded product excellent in rigidity and impact resistance and free of hard spots in the appearance thereof by using a specific propylene polymer and a specific propylene block copolymer.

CONSTITUTION: A propylene polymer compsn. comprises 5-95wt.% propylene polymer having an intrinsic viscosity of 3 to 7.5dl/g, a pentad isotacticity I5 of at least 0.97 as measured in respect of a component, (X) insoluble in n-decane at 23°C, and a content of a component (Y) soluble in n-decane at 23°C of 0 to 15wt.%, wherein the component Y contains 30 to 60mol%, of constituent units derived from ethylene; and 5-95wt.% propylene block copolymer having an intrinsic viscosity of 5 to 12dl/g a pentad isotacticity I5 of at least, 0.97 as measured in respect of a component, X as mentioned above, and a content of a component

Y as mentioned above of 15 to 40 wherein the component Y contains 30 to 60mol% constituent units derived from ethylene.

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-286075

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C N L C D			
B 2 9 C 47/14		9349-4F		
C 0 8 J 5/18	C E S			
C 0 8 L 53/00	L L Y			
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-81968

(22) 出願日 平成6年(1994)4月20日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 橘 本 幹 夫

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 山 口 昌 賢

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 守 屋 悟

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合体組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、外観にブツを発生することなく成形物を形成することができ、しかも経済性に優れたプロピレン重合体組成物を提供する。

【構成】 本発明に係るプロピレン重合体組成物は、

[A] 23℃n-デカン可溶成分を15重量%未満の量で含有するプロピレン重合体と、[B] 極限粘度 $[\eta]$ が5~12dl/gであり、エチレンから誘導される構成単位を30~60モル%の量で含有する23℃n-デカン可溶成分を15~40重量%の量で含有するプロピレンブロック共重合体とからなるか、または上記の[A]と[B]と[C]軟質重合体とからなる。該組成物からTダイ成形されたフィルムに含有される直径0.2mm以上のゴム塊数は通常10個/100cm²以下である。

(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (1) 23℃n-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_5 が0.97以上であり、(2) 23℃n-デカン可溶成分含有量が0～15重量%未満であり、かつこの23℃n-デカン可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%の量で含有し、極限粘度 $[\eta]$ が3～7.5dl/gであるプロピレン重合体：5～95重量%と；
[B] (1) 23℃n-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_5 が0.97以上であり、(3) 23℃n-デカン可溶成分含有量が15～40重量%であり、かつこの23℃n-デカン可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%の量で含有し、極限粘度 $[\eta]$ が5～12dl/gであるプロピレンブロック共重合体：5～95重量%とからなることを特徴とするプロピレン重合体組成物。

【請求項2】 該組成物からTダイ成形されたフィルムに含有される直径0.2mm以上のゴム塊数が、10個/100cm²以下であることを特徴とする請求項1に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項3】 [A] (1) 23℃n-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_5 が0.97以上であり、(2) 23℃n-デカン可溶成分含有量が0～15重量%未満であり、かつこの23℃n-デカン可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%の量で含有し、かつ極限粘度 $[\eta]$ は3～7.5dl/gであるプロピレン重合体：10～90重量%と；

[B] (1) 23℃n-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_5 が0.97以上であり、(3) 23℃n-デカン可溶成分含有量が15～40重量%であり、かつこの23℃n-デカン可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%の量で含有し、かつ極限粘度 $[\eta]$ が5～12dl/gであるプロピレンブロック共重合体：5～50重量%と、

[C] 軟質重合体：5～50重量%とからなることを特徴とするプロピレン重合体組成物。

【請求項4】 該組成物からTダイ成形されたフィルムに含有される直径0.2mm以上のゴム塊数が、10個/100cm²以下であることを特徴とする請求項3に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項5】 軟質重合体 [C] が、スチレン・エチレン/ブチレン・スチレンブロック共重合体および/またはエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体であることを特徴とする請求項3または4に記載のプロピレン重合体組成物。

【請求項6】 プロピレン重合体 [A] が、ホモプロピレンであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のプロピレン重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、外観に優れた成形体を形成しうるプロピレン重合体組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 結晶性ポリプロピレンは、剛性、耐熱性、表面光沢性などに優れているが、耐衝撃性には劣るという問題点があった。

【0003】 このため従来、ポリプロピレンの耐衝撃性を向上させる方法が種々提案されており、たとえば結晶性ポリプロピレンに、エチレン系重合体、ゴム状物質などの改質剤をブレンドしてポリプロピレン組成物を形成する方法が知られている。このゴム状物質としては、一般的に非晶性あるいは低結晶性のエチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエンなどが用いられている。

【0004】 またこのようなポリプロピレン組成物が、上記のようなゴム状物質特にエチレン・プロピレンランダム共重合体（EPRゴム）成分とポリプロピレン成分とからなるブロック共重合体であると、このポリプロピレン組成物は、耐衝撃性が、結晶性ポリプロピレンと非晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体との単なるブレンド物に比べて著しく優れていることが知られている。

【0005】 そして上記のようなポリプロピレンと非晶性エチレン・プロピレンランダム共重合体とからなる組成物では、エチレン・プロピレンランダム共重合体の分子量が高いと、得られるポリプロピレン組成物の耐衝撃性に優れていることが知られている。

【0006】 ところで上記のようなポリプロピレンとエチレン・プロピレンランダム共重合体とのブロック共重合体は、通常、ポリプロピレンを製造するためのプロピレン重合槽、エチレン・プロピレンランダム共重合体を製造するためのゴム重合槽からなる連続重合装置を用いた連続重合法によって製造されている。

【0007】 しかしながらポリプロピレンとエチレン・プロピレンランダム共重合体とのブロック共重合体を連続重合法により製造する際に、エチレン・プロピレンランダム共重合体成分の分子量を高めようとすると、高分子量ゴム成分は分散性に劣るため、ポリプロピレンとエチレン・プロピレンランダム共重合体とが均一に分散されていないブロック共重合体を得られることがあり、このようなブロック共重合体は、耐衝撃性に劣ったり、またその成形品外観にはゴム塊に起因するブツが発生することがあった。

【0008】 このため、剛性に優れるとともに耐衝撃性に優れ、外観にブツを発生することのない成形体を形成することができるようなプロピレン重合体組成物の出現が望まれていた。

【0009】

(3)

3

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、外観にブツを発生することなく成形物を形成することができるようなプロピレン重合体組成物を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明に係るプロピレン重合体組成物は、

[A] (1) 23℃n-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_5 が0.97以上であり、(2) 23℃n-デカン可溶成分含有量が0～15重量%未満であり、かつこの23℃n-デカン可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%の量で含有し、極限粘度 $[\eta]$ が3～7.5 dl/gであるプロピレン重合体：5～95重量%と；

[B] (1) 23℃n-デカン不溶成分について測定されるペンタッドアイソタクティシティ I_5 が0.97以上であり、(3) 23℃n-デカン可溶成分含有量が15～40重量%であり、かつこの23℃n-デカン可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を30～60モル%の量で含有し、極限粘度 $[\eta]$ が5～12 dl/gであるプロピレンブロック共重合体：5～95重量%とからなるか、または上記のような[A] プロピレン重合体：10～90重量%と；[B] プロピレンブロック共重合体：5～50重量%と、[C] 軟質重合体：5～50重量%とからなることを特徴としている。

【0011】本発明に係るプロピレン重合体組成物は、該組成物をTダイ成形することにより得られるフィルム中の、直径0.2mm以上のゴム塊数が10個/100cm²以下であるという優れた特性を有している。

【0012】上記のプロピレン重合体[A]は、ホモポリプロピレンであることが好ましい。また軟質重合体

[C]としては、スチレン・エチレン/ブチレン・スチレンブロック共重合体および/またはエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体などが用いられる。

【0013】

【発明の具体的説明】本発明に係るプロピレン重合体組成物は、[A] プロピレン重合体と、[B] 特定のプロピレンブロック共重合体とからなるか、または[A] プロピレン重合体と、[B] 特定のプロピレンブロック共重合体と、[C] 軟質重合体とからなる。

【0014】以下に本発明に係るプロピレン重合体組成物を形成する際に用いられる各成分について具体的に説明する。

〔A〕プロピレン重合体

本発明で用いられるプロピレン重合体は、下記のように23℃n-デカンで溶媒分別することによって得られる(1) 23℃n-デカン不溶成分と(2) 23℃n-デカン可溶成分とからなるが、これら分別成分は下記のような条件を満たしている。

4

【0015】重合体試料5gを、沸騰n-デカン200cc中に5時間浸漬して溶解した後、室温(23℃)まで攪拌しながら冷却して、析出した固相をG4ガラスフィルターで濾過する。この固相部を(1) 23℃n-デカン不溶成分とした。一方(2) n-デカン可溶成分は、この濾液からn-デカンを蒸発させることにより得られる。

【0016】(1) 23℃n-デカン不溶成分

プロピレン重合体[A]の23℃n-デカン不溶成分は、実質的にはプロピレン重合体中の結晶性ポリプロピレン成分であり、したがってプロピレン重合体中の結晶性ポリプロピレン成分の結晶性の指標となる。このような23℃n-デカン不溶成分についてペンタッドアイソタクティシティ I_5 が測定され、結晶性ポリプロピレン成分の立体規則性が決定される。

【0017】(1-i) プロピレン重合体[A]の23℃n-デカン不溶成分は、ペンタッドアイソタクティシティ I_5 が、0.97以上好ましくは0.975以上さらに好ましくは0.98以上である。

【0018】23℃n-デカン不溶成分のペンタッドアイソタクティシティ I_5 が0.97以上であるプロピレン重合体[A]からは、剛性に優れたプロピレン重合体組成物が得られる。

【0019】なおこのペンタッドアイソタクティシティ I_5 は、エイ・ザムベル(A. Zambelli)らにより、Macromolecules 6, 925(1973)に提案された方法すなわち¹³C-NMR法(核磁気共鳴法)によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクティック分率であり、プロピレン単位が5個連続してアイソタクティック結合したプロピレンモノマー単位の分率である。

【0020】上述のNMRの測定におけるピークの帰属は、Macromolecules 8, 687(1975)の記載に基づいて行われる。また¹³C-NMRは、フーリエ変換NMR[500MHz(水素核測定時)]装置を用いて、周波数125MHzで、20000回の積算測定することにより、シグナル検出限界を0.001まで向上させて測定することができる。

【0021】(1-ii) プロピレン重合体[A]の23℃n-デカン不溶成分は、ASTM D1238に準拠して測定されるメルトフローレート(MFR：230℃、2.16kg荷重)が、0.1～1000g/10分好ましくは1～500g/10分であることが望ましい。

【0022】(2) 23℃n-デカン可溶成分

(2-i) 本発明で用いられるプロピレン重合体[A]中の23℃n-デカン可溶成分含有量は、0～15重量%未満である。

【0023】この23℃n-デカン可溶成分は、実質的にプロピレン重合体[A]の非晶質部分であって、プロピレン重合体がEPRなどのゴム部分を含む場合には、主としてプロピレンと他のオレフィンとの共重合体部分で

(4)

5

あり、プロピレンがホモポリプロピレンである場合には、このホモポリプロピレンの非晶質部分である。

【0024】(2-ii)プロピレン重合体[A]の23℃n-デカン可溶成分は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が3~7.5dl/g好ましくは4~6.5dl/gである。

【0025】本発明に係るプロピレン重合体組成物が、23℃n-デカン可溶成分の極限粘度 $[\eta]$ が上記のような値であるプロピレン重合体[A]を含んでいると、アイゾット(I Z)衝撃強度に優れたプロピレン重合体組成物が得られるとともに、その成形物にはブツを発生しにくい。

【0026】(2-iii)この23℃n-デカン可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を30~60モル%好ましくは35~45モル%の量で含有している。エチレンから誘導される構成単位の含有量は、n-デカン可溶成分を、赤外線分光法、NMR法などの常法によってそれぞれ測定することにより求められる。

【0027】本発明で用いられるプロピレン重合体[A]は、23℃n-デカン分別成分が上記のような条件を満たすとともに、そのMFRが0.1~1000g/10分好ましくは1~500g/10分であることが望ましい。

【0028】このようなMFR値を有するプロピレン重合体から形成されるプロピレン重合体組成物は、流動性、成形性に優れており大型品に成形することもできる。なおプロピレン重合体のMFRが1000g/10分を超えると、組成物はアイゾット衝撃強度(I Z)に劣ることがある。

【0029】本発明で用いられるプロピレン重合体[A]は、上記のような特性を有していればホモポリプロピレン[A-1]であってもプロピレンブロック共重合体[A-2]であってもよく、またホモポリプロピレン[A-1]とプロピレンブロック共重合体[A-2]との混合物であってもよい。

【0030】プロピレンブロック共重合体[A-2]としては、たとえばホモポリプロピレン成分とエチレン・プロピレンランダム共重合体成分とからなるブロック共重合体が挙げられ、このエチレン・プロピレン共重合体成分は、エチレンおよびプロピレン以外の重合性モノマーから誘導される構成単位を含有していてもよい。

【0031】このような他の重合性モノマーとしては、具体的にたとえば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物などが挙げられる。

【0032】このプロピレンブロック共重合体[A-2]は、ゴム成分がエチレン・プロピレン二元共重合体であ

6

るプロピレンブロック共重合体と、ゴム成分がエチレン・プロピレン・他の重合性モノマーの三元共重合体からなるプロピレンブロック共重合体との混合物であってもよい。

【0033】また本発明で用いられるプロピレン重合体[A]は、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどの単独重合体または共重合体を、たとえば前重合により形成される予備重合体として含有していると、結晶化速度が大きく、高剛性になる。

【0034】本発明で用いられるプロピレン重合体[A]は、上記のような特性を有するように種々の方法によって製造される。たとえば立体規則性触媒を用いて、プロピレンを単独重合させることによりホモポリプロピレン[A-1]が製造され、またプロピレンブロック共重合体[A-2]は、プロピレンを重合させてホモポリプロピレンを製造し、次いでプロピレンと他のオレフィンとをランダム共重合させることにより製造される。

【0035】プロピレン重合体[A]を製造する際に用いられる立体規則性触媒は、具体的には、固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分とさらに通常電子供与体とから形成されている。

【0036】本発明では、固体状チタン触媒成分としては、具体的に、三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物が、比表面積が100 m^2/g 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分、あるいはマグネシウム、ハロゲン、電子供与体(好ましくは芳香族カルボン酸エステルまたはアルキル基含有エーテル)およびチタンを必須成分とし、これらの必須成分が比表面積100 m^2/g 以上である担体に担持された固体状チタン触媒成分が挙げられる。これらのうち、特に後者の固体状チタン触媒成分が好ましい。

【0037】また有機金属化合物触媒成分としては、有機アルミニウム化合物が好ましく、有機アルミニウム化合物としては具体的に、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドなどが挙げられる。なお有機アルミニウム化合物は、使用するチタン触媒成分の種類に合わせて適宜選択することができる。

【0038】電子供与体としては、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ケイ素原子あるいはホウ素原子などを有する有機化合物を使用することができ、好ましくは上記のような原子を有するエステル化合物およびエーテル化合物などが挙げられる。

【0039】このような触媒は、さらに共粉碎等の手法により活性化されてもよく、また上記のようなオレフィンが前重合されていてもよい。本発明では、プロピレン

(5)

7

重合体 [A] としては、ホモポリプロピレン [A-1] が好ましく用いられる。

【0040】またプロピレン重合体 [A] としてプロピレンブロック共重合体 [A-2] が用いられる場合には、プロピレンを単独重合させてホモポリプロピレンを製造し、次いでプロピレンと他のオレフィンとをランダム共重合させてゴム部を連続的に製造することによって得られるプロピレンブロック共重合体が好ましく用いられる。

【0041】ここでプロピレンブロック共重合体の連続製造方法とは、当業界において一般的に連続重合法として広く知られている方法であり、たとえば重合器にオレフィンモノマーおよび触媒あるいはポリマーを含む触媒を実質的に連続的に供給し、かつ重合器から実質的に連続して排出しながら重合を行う方法である。ここでいう「実質的に連続的」操作は、間欠的操作およびブロック的操作を排除するものではない。

【0042】[B] プロピレンブロック共重合体

本発明で用いられる [B] プロピレンブロック共重合体は、その (1) 23℃n-デカン不溶成分と (2) 23℃n-デカン可溶成分とが、下記のような条件を満たしている。

【0043】(1) 23℃n-デカン不溶成分

(1-i) 本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体 [B] の 23℃n-デカン不溶成分は、ペンタッドアイソタクティシティ I_5 が、0.97以上、好ましくは0.98以上である。

【0044】上記のようなプロピレンブロック共重合体 [B] 中の 23℃n-デカン不溶成分についての特性は、前述したプロピレン重合体 [A] 中の 23℃n-デカン不溶成分と同様の意味をもつ。

【0045】(1-ii) プロピレンブロック共重合体 [B] の 23℃n-デカン不溶成分は、メルトフローレート (MFR) が 0.1~1000 g/10分好ましくは 1~500 g/10分であることが望ましい。

【0046】(2) 23℃n-デカン可溶成分

(2-i) 本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体 [B] は、23℃n-デカン可溶成分を 15~40重量%好ましくは 20~40重量%特に好ましくは 25~40重量%の量で含有している。

【0047】この 23℃n-デカン可溶成分は、プロピレンブロック共重合体 [B] 中に含まれるゴム成分である。成分 [B] としてのプロピレンブロック共重合体 [B] が上記のような量でゴム成分を含有していると、剛性に優れるとともに耐衝撃強度が向上されたプロピレン重合体組成物が得られる。

【0048】(2-ii) この 23℃n-デカン可溶成分は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が 5~12 dl/g、好ましくは 6~11 dl/g である。成分

[B] として極限粘度 $[\eta]$ が上記のような値である 23℃n-デカン可溶成分を含むプロピレンブロック共重合

8

体が用いられると、アイソット (IZ) 衝撃強度に優れたプロピレン重合体組成物が得られる。なお成分 [B] として、23℃n-デカン可溶成分の極限粘度 $[\eta]$ が 5 dl/g 未満であるプロピレンブロック共重合体を用いて形成される組成物は IZ 衝撃強度の改良効果が小さく、一方 12 dl/g を超えるプロピレンブロック共重合体を用いて形成される組成物は流動性、成形性に劣り、大型品に成形できないことがある。

【0049】(2-iii) またこの 23℃n-デカン可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を 30~60モル%好ましくは 35~45モル%の量で含有している。23℃n-デカン可溶成分中に上記のような値でエチレンから誘導される構成単位を含むプロピレンブロック共重合体 [B] から形成される組成物は、IZ 衝撃強度に優れる。

【0050】本発明で用いられるプロピレン重合体

[B] は、23℃n-デカン分別成分が上記のような条件を満たすとともに、その MFR が 0.1~1000 g/10分好ましくは 1~500 g/10分であることが望ましい。

【0051】上記のような MFR 値を有するプロピレンブロック共重合体 [B] から形成されるプロピレン重合体組成物は、流動性、成形性に優れており大型品に成形することもできる。なおプロピレンブロック共重合体 [B] の MFR が 1000 g/10分を超えると、組成物はアイソット衝撃強度 (IZ) に劣ることがある。

【0052】また上記のようなプロピレンブロック共重合体 [B] のうちでも、該共重合体 [B] を Tダイ成形によりフィルムに成形したとき該フィルムに含有される直径 0.2 mm 以上のゴム塊数が通常 10個/100 cm² 以下であるものを用いることが望ましい。

【0053】上記のような本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体 [B] は、具体的に、ポリプロピレン成分とエチレン・プロピレン共重成分とからなる。このエチレン・プロピレン共重成分は、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレンおよびプロピレン以外の重合性モノマーから誘導される構成単位を含有していてもよい。このような他の重合性モノマーとしては、具体的には、プロピレン重合体 [A] 中のエチレン・プロピレン共重成分で示したようなモノマーが挙げられる。

【0054】本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体 [B] は、ゴム成分がエチレン・プロピレン二元共重合体であるプロピレンブロック共重合体と、ゴム成分がエチレン・プロピレン・他の重合性モノマーの三元共重合体からなるプロピレンブロック共重合体との混合物であってもよい。

【0055】また本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体 [B] は、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペ

(6)

9

ンテン、ビニルシクロヘキサ、ビニルノルボルナンなどの単独重合体または共重合体を、たとえば前重合により形成される予備重合体として含有していると、結晶化速度が大きい。

【0056】上記のような本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体[B]は、バッチ重合により製造されることが望ましく、たとえば前述したような立体規則性触媒を用いて行われる。

【0057】ここでプロピレンブロック共重合体のバッチ重合とは、当業界において一般的にバッチ重合法として広く知られている方法であり、たとえば重合器内への触媒あるいはポリマーを含む触媒の供給と、重合器からのポリマーの排出が同時には行われず、通常、重合器内へ触媒あるいはポリマーを含む触媒が供給された後、重合時間を経た後重合器からポリマーの排出を行う方法である。

【0058】[C] 軟質重合体

軟質重合体[C]としては、たとえばスチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロック共重合体[C-1]またはエチレン- α -オレフィンランダム共重合体[C-2]などが用いられる。

【0059】[C-1] SEBS

本発明で用いられる[C-1]スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロック共重合体(SEBS)は、ポリスチレンブロック単位とポリエチレン／ブチレンゴムブロック単位とからなる熱可塑性エラストマーである。このようなスチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロック共重合体では、ハードセグメントであるポリスチレンブロック単位が物理架橋(ドメイン)を形成してゴムブロック単位の橋かけ点として存在しており、このポリスチレンブロック単位間に存在するゴムブロック単位はソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

【0060】本発明で用いられる[C-1]スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロック共重合体(SEBS)は、通常ポリスチレン単位を14~22モル%の量で含有している。

【0061】なおスチレンから誘導される構成単位の含有量は、赤外線分光法、NMR分光法などの常法によって測定される値である。この[C-1]SEBSは、ASTM D1238に準拠して測定されるメルトフローレート(MFR; 230℃、2.16Kg荷重で測定)が、0.1~2.0g/10分、好ましくは0.1~1.0g/10分である。

【0062】また[C-1]SEBSは、135度のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~1.0dl/g、好ましくは0.08~7dl/gであり、ガラス転移温度(Tg)が、通常0℃以下、好ましくは-10℃以下、さらに好ましくは-20℃以下であり、X線回折法により測定される結晶化度が、通常0~10%、好ましくは0~7%、さらに好ましくは0~5%で

10

ある。

【0063】このSEBSは、具体的にはたとえば特公昭60-57463号公報などに記載されている公知の方法によって得られる。このようなスチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロック共重合体(SEBS)としては、より具体的には、クレイトン(Kraton) G1650、G1652、G1657、G1701(シェル化学(株)製、商品名)、タフテック(旭化成(株)製、商品名)などが挙げられる。

10 【0064】本発明で用いられるSEBSは、一般的にスチレン・非共役ジエン系ブロック共重合体であるSB S(P S-ポリブタジエン-PS)(ここでPSはポリスチレンである)の水添物として知られている。本発明では、SEBSとともにSBSおよび他のスチレン・非共役ジエン系ブロック共重合体あるいはこれらの完全または不完全水素化物が用られていてもよい。

【0065】このようなスチレン・非共役ジエン系ブロック共重合体としては、具体的に、SBR(PS-ブタジエンブロック共重合体)、SBS(PS-ポリブタジエン-PS)、PS-ポリイソプレネブロック共重合体、SIS(PS-ポリイソプレン-PS)およびSIS水添物などが挙げられ、より具体的に、クレイトン(Kraton:シェル化学(株)製)、キャリフレックスTR(シェル化学(株)製)、ソルブレン(フィリップスペトロリファム社製)、ユーロブレンSOLT(アニッチ社製)、タフブレン(旭化成(株)製)、ソルブレン-T(日本エラストマー社製)、JSRTR(日本合成ゴム社製)、電化STR(電気化学社製)、クインタック(日本ゼオン社製)、クレイトンG(シェル化学(株)製)、タフテック(旭化成(株)製)(商品名)などが挙げられる。

【0066】

[C-2] エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体[C-2]は、ASTM D1238に準拠して測定されるメルトフローレート(MFR: 230℃、2.16kg荷重下)が0.01~100g/10分、好ましくは0.05~50g/10分であることが望ましい。

【0067】このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体[C-2]は、X線回折法によって測定される結晶化度が30%未満であり、非晶質であることが望ましい。本発明に係るエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体[C-2]は、エチレンから誘導される成分単位を20~99モル%、好ましくは30~92モル%、より好ましくは50~90モル%の量で、炭素数3~20の α -オレフィンから誘導される成分単位を1~80モル%、好ましくは4~70モル%、より好ましくは8~50モル%の量で含有している。

【0068】このようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体[C-2]を形成する α -オレフィンとして

50

(7)

11

は、炭素数 3～20 の α -オレフィンが挙げられ、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0069】これらのうち炭素数 3～10 の α -オレフィンが好ましく、さらに炭素数 3～6 の α -オレフィンが好ましい。本発明では、特に好ましいエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 [C-2] としては、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体が挙げられる。

【0070】またこのエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 [C-2] は、本発明の特性を損なわない範囲であれば、他の重合性モノマーから誘導される構成単位を含有していてもよい。

【0071】このような他の重合性モノマーとしては、たとえば、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状ポリ(ジ)エン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの環状ポリエンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0072】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 [C-2] は、このようなポリエンから誘導される構成単位を、通常は 10 モル%以下、好ましくは 5 モル%以下、より好ましくは 3 モル%以下の量で含有していてもよい。

【0073】上記のようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 [C-2] は、Ti 系、V 系、Zr 系などの触媒を用いて、従来公知の方法で製造することができる。本発明では、軟質重合体 [C] としては、上記のうちでもエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 [C-2] が好ましく用いられ、特にエチレン・プロピレンランダム共重合体およびエチレン・1-ブテンランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0074】プロピレン重合体組成物

本発明に係るプロピレン重合体組成物は、上記のような [A] プロピレン重合体と [B] プロピレンブロック共重合体とから形成され、[A] プロピレン重合体を 5～95 重量%好ましくは 50～95 重量%さらに好ましくは 70～95 重量%の量で、[B] プロピレンブロック共重合体を 5～95 重量%好ましくは 5～50 重量%さらに好ましくは 5～30 重量%の量で含有している。

【0075】また本発明に係るプロピレン重合体組成物は、[A] プロピレン重合体と [B] プロピレンブロッ

12

ク共重合体と [C] 軟質重合体とから形成されてもよく、この場合には、[A] プロピレン重合体を 10～90 重量%好ましくは 50～81 重量%の量で、[B] プロピレンブロック共重合体を、5～50 重量%好ましくは 5～30 重量%の量で、[C] 軟質重合体を、3～35 重量%好ましくは 5～35 重量%の量で含有している。

【0076】このようなプロピレン重合体組成物は、ASTM D1238 に準拠して測定されるメルトフローレート (MFR: 230℃、2.16kg 荷重下) が、1g/10分以上好ましくは 10～50g/10分であることが望ましい。

【0077】本発明に係るプロピレン重合体組成物は、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、かつ外観に優れた成形体を製造することができる。特にこのプロピレン重合体組成物からは、外観にブツが発生しない成形物が得られる。具体的には、本発明に係るプロピレン重合体組成物から T ダイ成形されたフィルムに含有される直径 0.2mm 以上のゴム塊数は、通常は 10 個/100cm²以下好ましくは 5 個/100cm²以下である。

【0078】もしこのゴム塊の数が 10 個/100cm²を超えていると、成形物は外観に劣るとともに、IZ 衝撃強度にも劣ることがある。なお上記のような T ダイ成形は、下記のように行われる。

【0079】T ダイを取り付けた 30mmφ の一軸押出機に、プロピレン重合体組成物を装入し、巾 30cm×厚さ 50μm のフィルムに成形する。このとき、樹脂温度 230℃で、引き取り速度 3m/分で、冷却ロール温度 25℃で行われる。

【0080】本発明に係るプロピレン重合体組成物は、上記のような各成分から従来公知の樹脂組成物を調製(混練)する方法によって得ることができる。具体的には、各成分を同時にまたは逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V 型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して、混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練することによって得られる。

【0081】これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のプロピレン重合体組成物を得ることができる。

【0082】本発明に係るプロピレン重合体組成物は、さらに本発明の目的を損なわない範囲で、耐熱安定剤、芳香族カルボン酸アルミニウム塩、芳香族リン酸エステル塩、ジベンジリデンソルビトールなどの核剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、微粉末タルクなどの無機充填材、有機充填材、他の重合体たとえばポリエチレン (PE)、核剤などを含有していてもよい。

【0083】

(8)

13

【発明の効果】本発明に係るプロピレン重合体組成物は、剛性、耐熱性に優れるとともに耐衝撃性、靱性にも優れている。

【0084】また本発明に係るプロピレン重合体組成物からTダイ成形されたフィルムでは、0.2mm以上のゴム塊数が少なく、外観に優れている。このような本発明に係るプロピレン重合体組成物は、広範な用途に利用することができ、特に自動車用内外装材、電気部品筐体などの用途に好適に用いられる。

【0085】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0086】なお下記の実施例、比較例において、各物性は以下のようにして測定した。

(1) MFR: ASTM D1238に準拠して測定した。(230℃、2.16kg荷重下)

(2) 曲げ弾性率(FM): ASTM D790に準拠して測定した。

【0087】試験片 12.7mm(幅)×6.4mm(厚さ)×127mm(長さ)

スパン間 100mm

曲げ速度 2mm/分

(3) アイゾット衝撃強度(IZ): ASTM D256に準拠して測定した。

【0088】温度 23℃または-30℃

試験片 12.7mm(幅)×6.4mm(厚さ)×64mm(長

14

さ)

ノッチは機械加工

(4) 熱変形温度(HDT)

ASTM D648に準拠して測定した。

【0089】荷重4.6kg/cm²

(5) 低温脆化温度(BTc)

ASTM D746に準拠して測定した。

【0090】試験片: 2mm厚角板より打ち抜いた。

4.0mm(幅)×2.0mm(厚さ)×38.0mm(長さ)

10 (6) 落棒試験(FD) 単位: kgf・cm

落棒試験機の支持台に試験片を固定して、規定重量の落棒を試験片の中心に自然落下させる。落下高さを次第に高くして行き破壊に要した高さを求める。

【0091】なお落棒は、重量2kg、直径25.4mmであり、先端がR13の球面になっているものを用いた。

測定温度: -30℃

試験片: 60mm(縦)×60mm(横)×1.5mm(厚さ)

(7) プツ

Tダイ成形後のフィルムについて、0.2mm以上のプツ

20 (ゴム塊)個数を観察した。個数/100cm²で示す。

【0092】以下の実施例および比較例において、プロピレン重合体組成物を調製する際に用いた各成分は、以下のとおりである。プロピレン重合体の物性を表1に示す。

【0093】

【表1】

(9)

15

16

	MFR g/10分	(1) 23℃n-デカン不溶成分		(2) 23℃n-デカン可溶成分			(3) ゴム塊 個数 個/100cm ²
		I ₅	MFR g/10分	重量% /材料	ポリ含量 wt%	[η] dl/g	
[A] ポリプロピレン							
ホモPP(1)	115	0.985		—			
ホモPP(2)	50	0.983		—			
ホモPP(3)	35	0.984		—			
ブロックPP(a)	7.8	0.983	200	28.6	3.6	7.9	1000以上
ブロックPP(b)	5.8	0.982	150	7.8	4.1	6.0	1000以上
ブロックPP(c)	2.1	0.983	65	8.4	4.0	5.5	1000以上
ブロックPP(d)	2.5	0.984	45	6.7	3.7	5.4	1000以上
ブロックPP(e)	6.5	0.984	120	5.2	3.8	5.2	1000以上
[B] ブロックPP							
ブロックPP-1	2.2	0.985	130	3.1	3.7	7.3	2
ブロックPP-2	4.2	0.982	125	8	3.7	7.5	2
ブロックPP-3	1.4	0.984	130	3.1	3.9	11.0	3
ブロックPP-4	7.3	0.984	130	3.1	3.9	5.0	0
ブロックPP-5	1.2	0.983	135	3.1	3.9	4.1	0
ブロックPP-6	1.2	0.985	60	3.0	4.0	6.8	1
ブロックPP-7	3.5	0.985	45	2.8	4.0	5.2	0

【0094】 [A] プロピレン重合体

[A-1] ホモポリプロピレン

ホモPP(1) : MFR ; 115 g/10分、

23℃n-デカン不溶成分 I₅ ; 0.985

ホモPP(2) : MFR ; 50 g/10分、

23℃n-デカン不溶成分 I₅ ; 0.983

ホモPP(3) : MFR ; 35 g/10分、

23℃n-デカン不溶成分 I₅ ; 0.984

本発明で用いられるプロピレンブロック共重合体[A-2]

および[B]は、下記のように調製された固体状チタン触媒成分(a)を用いて製造された。

【0095】 [固体状チタン触媒成分(a)の調製] 無水塩化マグネシウム9.5g、デカン44.2mlおよび2-エチルヘキシルアルコール39.0gを130℃で2時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸21.3gを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。

【0096】 このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中に、この均一溶液の75mlを1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル(DIBP)5.22gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。

【0097】 2時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を

採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱した。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出

30

されなくなるまで充分洗浄した。

【0098】 上記のように調製された固体状チタン触媒成分(a)は、デカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分(a)の組成は、チタン2.3重量%、塩素6.1重量%、マグネシウム1.9重量%、DIBP 12.5重量%であった。

【0099】 [A-2] プロピレンブロック共重合体

(連続重合により製造されたプロピレンブロック共重合体)

(1) ブロックPP(a)の製造

[予備重合触媒成分(1)の調製] 窒素置換された100リットルの反応器に、精製ヘキサンを40リットル装入した後、トリエチルアルミニウム5モル、ジシクロペンチルジメトキシシラン1モルおよび上記の固体状チタン触媒成分(a)をチタン原子換算で0.5モル装入した後、20℃に攪拌維持しながらプロピレンを3kg/hrの速度で1時間供給して重合させた。プロピレンの予備重合量は、固体状チタン触媒成分(a)1g当たり3gであった。

50

【0100】 予備重合後、デカンテーションにより液部

(10)

17

を除去して固体部を分離した後、固体部をn-ヘキサンにリスラリーすることにより予備重合触媒成分(1)のn-ヘキサン懸濁液を調製した。

【0101】〔連続重合〕内容積200リットルのプロピレン重合器A、60リットルの脱圧ドラムB、200リットルのプロピレン/エチレン重合器C-1、60リットルの脱圧ドラムDからなる連続装置を用いて重合を行った。

【0102】液レベル130リットルの重合器Aに、ヘキサンを33リットル/hr、プロピレンを17kg/hrの量で連続的に供給し、水素を気相部の水素/プロピレンのモル分率が0.4モル/モルになるように供給した。さらにトリエチルアルミニウムを55ミリモル/hr、ジシクロペンチルジメトキシシランを11ミリモル/hrおよび上記で得られた予備重合触媒成分(1)をTi原子換算で1.1ミリモル/hrの量で供給して、重合温度80℃、重合圧力7kg/cm²Gの一定条件下にプロピレンの重合を行なった。なおこの時のスラリー濃度は300g/リットルであった。

【0103】また液レベル30リットルの脱圧ドラムBでは、圧力0.3kg/cm²G、温度60℃の一定条件下に、液相部に窒素を20Nm³/hrの量で供給してプロピレンおよび水素を除去した。なお脱圧ドラムBには、ヘキサンを20リットル/hrの量で連続的に供給した。

【0104】液レベル130リットルの重合器C-1では、ヘキサンを38リットル/hr、プロピレンを9kg/hr、エチレンを4.5kg/hrの量で連続的に供給して、水素を気相部の水素/プロピレンのモル比率が0.005モル/モルになるように供給して、重合温度60℃、重合圧力5kg/cm²Gの一定条件下に、プロピレンとエチレンとの共重合を行った。なおこの時のスラリー濃度は200g/リットルであった。

【0105】液レベル30リットルの脱圧ドラムDでは、温度65℃、圧力0.3kg/cm²Gの一定条件下に、液相部に窒素を20Nm³供給して、プロピレン、エチレンおよび水素を除去した。

【0106】最終工程である脱圧ドラムDから抜き出されるスラリーは、デカンターでウエットケーキと母液に分離した。ウエットケーキをドライヤーにより温度90℃で乾燥して白色粉末状重合体を得た。得られた白色粉末状重合体の一部を採取し、室温においてヘキサン1リットルで2回洗浄した。

【0107】重合器Dから抜き出される白色粉末重合体(乾燥後)の量は、毎時20kg/hrであり、重合活性は18500g/ミリモル-Tiであった。この粉末状重合体は、MFRが7.8g/10分であった。また見かけ嵩比重が0.40g/ml、平均粒径が470μmであった。この重合体粒子は、110℃で1時間加熱した後の落下秒数が12.5秒/100mlであり、流動性に劣っていた。なお落下秒数は、次のように測定した。

18

【0108】バイブレーターを装着した直径86mm、長さ168mm、出口直径10.5mmの円筒型ロートに100mlの重合体を入れる。バイブレーターでロートを振動させながら100mlの重合体が落下する時間(秒)を測定する。

【0109】またこの重合体を23℃n-デカンで溶媒分別すると、不溶成分量が73.4重量%であり、可溶成分量が26.6重量%であった。該不溶成分は、ペンタッドアイソタクティシティI₅が0.983であり、MFRが200g/10分であった。可溶成分は、エチレン含量が36モル%であり、極限粘度[η]が7.9dl/gであった。

(2) ブロックPP(b)の製造

ブロックPP(a)の製造において、内容積100リットルの重合器C-2を用いて液レベル50リットルとした以外はブロックPP(a)と同様にして製造した。

(3) ブロックPP(c)の製造

ブロックPP(a)の製造において、重合器A気相部における水素/プロピレンのモル分率が0.25モル/モルとなるように、また重合器C-1の液レベルを50リットルとし、気相部の水素/プロピレンのモル比率が0.006モル/モルとなるようにした以外はブロックPP(a)と同様にして製造した。

(4) ブロックPP(d)の製造

ブロックPP(a)の製造において、重合器A気相部における水素/プロピレンのモル分率が0.25モル/モルとなるように、また内容積100リットルの重合器C-2を用いて液レベル45リットルとし、気相部の水素/プロピレンのモル比率が0.006モル/モルとなるようにした以外はブロックPP(a)と同様にして製造した。

(5) ブロックPP(e)の製造

ブロックPP(a)の製造において、重合器A気相部における水素/プロピレンのモル分率が0.35モル/モルとなるように、また内容積100リットルの重合器C-2を用いて液レベル40リットルとし、気相部の水素/プロピレンのモル比率が0.006モル/モルとなるようにした以外はブロックPP(a)と同様にして製造した。

〔B〕プロピレンブロック共重合体

(バッチ重合により製造されたプロピレンブロック共重合体)

(6) ブロックPP-1の製造

〔予備重合触媒成分(2)の調製〕窒素置換された400mlのガラス製反応器に、精製ヘキサンを200ml装入した後、トリエチルアルミニウム20ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン4ミリモルおよび前記のように調製された固体状チタン触媒成分(a)をチタン原子換算で2ミリモル装入した後、プロピレンを7.3NL/hrの速度で1時間供給して重合させた。プロピレンの予備重合量は、固体状チタン触媒成分(a)1g当たり3gであった。

(11)

19

【0110】予備重合後、濾過により液部を除去して固体部を分離した後、固体部をデカンにリスラリーすることにより予備重合触媒成分(2)のデカン懸濁液を調製した。

〔重合〕内容積2リットルのオートクレープに、精製デカンを800ml装入し、室温でプロピレン雰囲気下、トリエチルアルミニウム0.75ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン0.15ミリモルおよび前記の予備重合により得られた予備重合触媒成分(2)をチタン原子換算で0.015ミリモル装入した。水素を1.8Nリットル導入した後、プロピレンを導入しつつ80℃に昇温した。プロピレンを補給することにより重合圧力を7kg/cm²Gに保った。

【0111】プロピレンを30分間重合させた後、60℃まで冷却して脱圧した後、未反応プロピレンを窒素で20分間バージした。次いで、60℃、窒素雰囲気下、20Nm³の水素を一括添加した後、プロピレン68モル%/エチレン32モル%の混合ガスを導入して、重合温度60℃、重合圧力5kg/cm²Gの一定条件下に40分間重合させた。

【0112】重合終了後、生成重合体を含むスラリーを60℃の温度で濾過して液相部を分離することにより白色粉末状重合体を得た。得られた白色粉末状重合体を、室温においてヘキサン1リットルで2回洗浄した。

【0113】乾燥後の重合体の収量は210gであり、重合活性は14000g/ミリモル-Tiであった。また、MFRは2.2g/10分であった。この粉末状重合体は、見かけ嵩比重が0.43g/mlであり、平均粒径が430μmであり、また110℃で1時間加熱した後の落下秒数が7.0秒/100mlであり、流動性は良好であった。

【0114】またこの重合体を23℃n-デカンで溶媒分別したところ、不溶成分量が69重量%であり、可溶成分量が31重量%であった。該不溶成分のペンタッドアイソタクティシティI₅は0.985であり、MFRは130g/10分であった。可溶成分は、エチレンから誘導される構成単位を37モル%含有しており、極限粘度[η]が7.3dl/gであった。

(7) ブロックPP-2の製造

上記のブロックPP-1の製造において、プロピレン重合時間を55分とし、プロピレン75モル%/エチレン25モル%混合ガスを15分間重合させた以外はブロックPP-1と同様に製造した。

(8) ブロックPP-3の製造

上記のブロックPP-1の製造において、プロピレン/エチレン混合ガスを重合させる際に水素を添加しなかった以外はブロックPP-1と同様に製造した。

(9) ブロックPP-4の製造

上記のブロックPP-1の製造において、プロピレン/エチレン混合ガスを重合させる際に水素を30Nm³添

20

加した以外はブロックPP-1と同様に製造した。

(10) ブロックPP-5の製造

上記のブロックPP-1の製造において、プロピレン/エチレン混合ガスを重合させる際に水素を40Nm³添加した以外はブロックPP-1と同様に製造した。

(11) ブロックPP-6の製造

上記のブロックPP-1の製造において、プロピレン/エチレン混合ガスを重合させる際に水素を1Nm³添加した以外はブロックPP-1と同様に製造した。

10 (12) ブロックPP-7の製造

上記のブロックPP-1の製造において、プロピレン重合時に水素を1Nm³添加し、プロピレン/エチレン混合ガスを重合させる際に水素を30Nm³添加した以外はブロックPP-1と同様に製造した。

〔C〕軟質重合体

EBR-1:エチレン・1-ブテンランダム共重合体-1

(1) 1-ブテンから誘導される構成単位; 19モル%

(2) 極限粘度[η]; 2.5dl/g

(3) ガラス転移温度(T_g); -64℃

20 (4) 結晶化度; 5%

EBR-2:エチレン・1-ブテンランダム共重合体-2

(1) 1-ブテンから誘導される構成単位; 20モル%

(2) 極限粘度[η]; 2.0dl/g

(3) ガラス転移温度(T_g); -66℃

(4) 結晶化度; 5%

EPR:エチレン・プロピレンランダム共重合体

(1) プロピレンから誘導される構成単位; 20モル%

(2) 極限粘度[η]; 2.6dl/g

(3) ガラス転移温度(T_g); -58℃

30 (4) 結晶化度; 10%

PER:プロピレン・エチレンランダム共重合体

(1) エチレンから誘導される構成単位; 40モル%

(2) 極限粘度[η]; 3.0dl/g

(3) ガラス転移温度(T_g); -53℃

(4) 結晶化度; 10%

他の成分

ポリエチレン:ハイゼックス6000STM(三井石化(株)製)

タルク:平均粒径; 2.5μm

40 粒径5μm以上の粒子の含有率; 3重量%

NA-11(核剤):新日本理化(株)製、

【0115】

【実施例1~7】表2に示す各成分をドライブレンドし、2軸押出機を用いて200℃で混練してプロピレン重合体組成物を得た。得られた各プロピレン重合体組成物から樹脂温度200℃、金型温度40℃の条件下に射出成形機にて、ASTM試験片を成形し、各試験片の上記のような物性を測定した。結果を表2に示す。

【0116】

50 【比較例1~8】実施例1において、表2に示すような

(12)

21

プロピレン重合体組成物に代えた以外は、実施例と同様にして試験片を成形し、各試験片の物性を測定した。結果を表2に示す。

*

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	実施例4	比較例4	比較例5
[A] ポリプロピレン ホモPP(1)	45	45	45	45	45	45	—	—	—
ブロックPP(a)	—	—	—	—	—	15	—	—	60
ブロックPP(b)	—	—	—	—	—	—	—	33	—
ブロックPP(e)	—	—	—	—	—	—	48	—	—
[B] ブロックPP									
ブロックPP-1	15	—	—	—	—	—	—	—	—
ブロックPP-2	—	—	—	15	—	—	—	27	—
ブロックPP-3	—	—	15	—	—	—	—	—	—
ブロックPP-4	—	15	—	—	—	—	12	—	—
ブロックPP-5	—	—	—	—	15	—	—	—	—
[C] EPR	30	30	30	30	30	30	30	30	30
他の成分 タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(1) 組成物のMFR (g/10分)	9.0	11.0	8.4	14.7	12.0	11.1	8.9	10.0	11.0
(2) FM (kg/cm ²)	14400	14300	14500	15300	14000	14300	14300	14200	13500
(3) IZ (kg・cm/cm)									
23℃	55	58	63	48	45	50	55	50	55
-30℃	8.6	8.7	6.8	4.7	4.9	5.1	7.5	5.3	5.5
(4) HDT (℃)	128	130	126	132	121	124	125	127	125
(5) BTC (℃)	-44	-42	-45	-37	-37	-3	-40	-39	-40
(7) プツ (個/100cm ²)	3個	0	5個	0	0	0	5個	20個	150個

【0118】

【表3】

22

* 【0117】

【表2】

(13)

23

24

表 2 (つづき)

	実施例 5	比較例 6	実施例 8	比較例 7	実施例 7	比較例 8
[A] ポリプロピレン ホモPP(2) ホモPP(3)	— 7 8	— 4 1	— 5 3	— 2 8	6 5 —	4 0 —
ブロックPP(c) ブロックPP(d) ブロックPP(e)	— — —	5 0 — —	— — —	— 3 5 —	— — —	— — 3 0
[B] ブロックPP ブロックPP-6 ブロックPP-7	1 3 —	— —	— 1 0	— —	— 5	— —
[C] EBR-1 EBR-2 EPR PER	— — — 6	— — — 6	2 2 — — —	2 2 — — —	— 2 0 — —	— 2 0 — —
他の成分 ポリエチレン タルク NA-11	3 1 0.1	3 1 0.1	— 1 5 —	— 1 5 —	— 1 0 —	— 1 0 —
(1) 組成物のMFR	22.5	23.7	10.6	12.1	24.6	31.1
(2) FM (kg/cm ²)	18000	18000	20500	22000	21000	23000
(3) IZ (kg・cm/cm) 23℃ -30℃	10.5	7.3	42 4.5	45 4.0	25	30
(4) HDT (℃)			138	139	141	140
(5) BTC (℃)			-24	-15		
(6) FD (落棒試験)	180	63				
(7) プツ (個/100cm ²)	3 個	60個	0	40個	0	80個

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 L 7:00

40

(72)発明者 松 本 哲 博

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 木 岡 護

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内